

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

175
BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 633722

— classe

U 302 C 08 f

Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
a Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Italo Pasquon e Adolfo Zambelli

Data di deposito: 15 giugno 1960

Data di concessione: 10 febbraio 1962

Composizioni catalitiche e procedimento per la polimerizzazione stereospecifica delle alfa olefine a polimeri altamente cristallini aventi struttura isotattica mediante dette composizioni catalitiche

Il presente trovato riguarda delle nuove composizioni catalitiche e un procedimento per la polimerizzazione stereospecifica delle alfaolefine a polimeri altamente cristallini aventi struttura isotattica, mediante dette composizioni catalitiche.

E' noto da precedenti brevetti che è possibile ottenere alti polimeri altamente cristallini delle alfa-olefine, impiegando sistemi catalitici stereospecifici costituiti da alogenuri cristallini di metalli di transizione quale ad es. titanio tricloruro violetto e alluminio trialchili, berillio dialchili o alluminio dialchil monoalogenuri. E' noto che anche l'attività di tali sistemi catalitici può essere aumentata mediante piccole aggiunte di particolari sostanze quali piridina, sali ammoniaci quaternari, composti solubili di titanio tetravalente, ecc.

Chi è esperto nell'arte sa che invece l'impiego di catalizzatori costituiti da $TiCl_3$ (o da altri alogenuri cristallini di metalli di transizione) e da alluminio monoalchil dialogenuri presenta un comportamento completamente diverso; questi catalizzatori danno infatti, nella polimerizzazione del propilene e in generale delle alfa-olefine, oligomeri privi di cristallinità perchè a struttura non regolare. I polimeri così ottenuti sono simili a quelli ottenuti con catalizzatori cationici. Infatti l' $AlCl_3R$ si comporta come un catalizzatore cationico. Con stirolo, ad es., può promuovere una reazione di polimerizzazione esplosiva. Eppure l'impiego del monoalchil dialogenuri di alluminio presenterebbe notevoli vantaggi rispetto ai dialchil monoalogenuri di alluminio

ed agli alluminio trialchil in quanto i monoalchil dialogenuri sono meno velenosi, meno infiammabili, meno volatili, meno costosi e più facilmente preparabili. Fino ad ora alti polimeri altamente cristallini del propilene a struttura isotattica poterono essere ottenuti con catalizzatori a base di titanio tricloruro violetto e alluminio dicloruro monoetile solo se ai suddetti composti venivano aggiunte sostanze quali l'esametilfosforammide o la trifenilfosfina. Tali sostanze non sono però facilmente approvvigionabili.

E' stato ora sorprendentemente trovato che con i catalizzatori costituiti da alluminio monoalchil dialogenuri e titanio tricloruro violetto (modificazioni α , γ - G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 26, 155 (1959) — ed altri tipi cristallini violetti contenenti anche altri trialogenuri (ad es. $AlSl_3$) in soluzione solida) (o da altri alogenuri solidi cristallini di metalli di transizione) è possibile ottenere altri polimeri ad alto tenore di macromolecole isotattiche, altamente cristallini, ad es. del propilene, quando ai sopracitati composti vengano aggiunte, in particolari rapporti stechiometrici rispetto al composto di alluminio, delle sostanze donatrici di elettroni contenenti azoto, quali ammine alifatiche o aromatiche e ammidi. E' stato osservato in esperienze da noi effettuate che anche altre sostanze donatrici di elettroni quali acetali, chetoni, esteri, eteri, composti eterociclici contenenti ossigeno o zolfo, ecc., aggiunte in opportuni rapporti all'alluminio monoalchil dialogenuro ed impiegate con titanio tricloruro od

altri alogenuri di metalli di transizione, danno luogo a sistemi catalitici attivi nella polimerizzazione stereospecifica del propilene, ma la stereospecificità di questi sistemi è alquanto inferiore a quella dei sistemi attivati con i so-
5 praccitati composti contenenti azoto. Queste sostanze donatrici di elettroni, contenenti azoto sono facilmente approvvigionabili e di basso costo.

10 La presente invenzione si differenzia dalle precedenti e non ne poteva in alcun modo essere dedotta.

Infatti, a differenza dei sistemi catalitici costituiti da alogenuri di metallo di transizione
15 e alluminio trialchil o alluminio dialchil monoalogenuri, nel caso dei catalizzatori oggetto della presente invenzione la aggiunta delle sostanze contenenti azoto, donatrici di elettroni, porta a una variazione oltre che quantitativa
20 anche qualitativa del processo di polimerizzazione. I sistemi catalitici ottenuti da alluminio trialchil o dialchil monoalogenuri e da un alogenuro cristallino di un metallo di transi-
25 zione, come è ben noto, danno di per sé stessi polimeri isotattici delle alfa-olefine e l'aggiunta di composti donatori di elettroni quali piridina fosfine od altri, in piccole quantità, non fa che rendere più attivi i catalizzatori. I
30 sistemi oggetto di questa invenzione invece, qualora si ometta l'aggiunta delle sostanze donatrici di elettroni, non danno che oligomeri stericamente irregolari.

Inoltre mentre nel caso di sistemi catalitici a base di $TiCl_3$ violetto o $TiCl_4$ e alluminio
35 trialchil o dialchilmonoalogenuri o sesquialogenuri di alchilalluminio, possono essere aggiunte quantità di attivatori variabili entro ampi limiti, nella presente invenzione si richiede l'impiego di quantità di sostanze donatrici di
40 elettroni contenute entro limiti ristretti in rapporto alla quantità di alluminio monoalchil-dialogenuro usata. Ad esempio, catalizzatori altamente stereospecifici nella polimerizzazione delle alfa-olefine si ottengono aggiungendo
45 $0,5 \pm 0,1$ moli di un composto donatore di elettroni contenente azoto (quale ad esempio, piridina, dimetilformammide, ammina terziaria, in cui l'azoto non sia eccessivamente schermato dai gruppi ad esso legati per ogni mole
50 di alluminio monoalchil-dialogenuro. Operando a rapporti superiori al limite sopraindicato si ottiene affatto polimero e operando a rapporti inferiori si ottiene pochissimo polimero contenente tutt'al più solo percentuali limitate di
55 polimero isotattico. Infine rileviamo che a differenza di precedenti processi non si richiedono in alcun modo composti del fosforo tra i componenti il sistema catalitico. Altri sistemi catalitici già noti (vedi brev. belga 554.242
60 preparati a partire da $TiCl_4$, una miscela equi-

molecolare di $Al(C_2H_5)_2Cl$ e $AlC_2H_5Cl_2$ e una sostanza donatrice di elettroni, risultano attivi nella polimerizzazione del propilene, ma la percentuale di polimero isotattico ottenibile
65 con tali sistemi è sempre alquanto bassa. Inoltre risulta dallo stesso sopraccitato brevetto belga che un sistema del tipo $TiCl_4 - AlCl_2C_2H_5$, sostanza donatrice di elettroni, non è un efficace catalizzatore per la polimerizzazione stereospecifica del propilene e delle altre alfa-olefine, in particolare se si desidera ottenere
70 un polimero prevalentemente costituito da macromolecole isotattiche. L'impiego dei sistemi catalitici a base di $TiCl_3$ violetto con dialogenuro di alluminio monalchile ed un
75 composto donatore di elettroni contenente azoto, secondo l'invenzione, permette invece di ottenere polimeri, ad esempio del propilene, con un tenore elevatissimo di polimero isotattico, almeno pari a quello dei polimeri ottenuti con
80 i migliori catalizzatori stereospecifici contenenti composti metalorganici dell'alluminio finora noti; ad esempio i polimeri grezzi del propilene, ottenuti con questi sistemi catalitici, contengono una frazione di
85 polimero insolubile in n-eptano bollente (polimero isotattico superiore a quella contenuto nel polimero greggio ottenuto con il classico sistema catalitico $TiCl_3$ violetto- $Al(C_2H_5)_3$, anche se si opera, in questo ultimo caso, in presenza
90 di sostanze donatrici di elettroni.

Per la preparazione di catalizzatori secondo il presente ritrovato si opera preferibilmente nella seguente maniera: si fanno reagire
95 (puri o in ambiente idrocarmurico) sotto azoto, l'alluminio monoalchil-dialogenuro con la sostanza donatrice di elettroni: quindi si unisce il composto formatosi al triclorigenuro di titanio violetto e infine si introduce il monomero.
100 La polimerizzazione si può effettuare entro un intervallo di temperature molto ampio (tra $0^\circ C$ e $100^\circ C$). Si può fare avvenire la polimerizzazione in solvente idrocarbureo o in assenza di solvente.

Per la condotta della polimerizzazione e la
105 purificazione del prodotto si segue la tecnica già descritta in precedenti brevetti della richiedente.

Gli esempi che seguono sono riportati a scopo illustrativo, ma non limitativo. 110

ESEMPIO 1

In un recipiente di vetro, sotto azoto, vengono fatti reagire a temperatura ambiente $0,81$
115 cm^3 di alluminiomonoetil-dicloruro con $0,54$ cm^3 di trietilammia in 20 cm^3 di n-eptano (rapporto molare trietilammia/ $AlCl_2C_2H_5 = 0,5$). Il prodotto ottenuto viene introdotto per sifonamento sotto vuoto in au- 120

toclave da 500 cm³ termostata a 75°C. Nell'autoclave vengono poi introdotti 1,2 g di TiCl₃ violetto (modificazione γ) sospesi in 80 cm³ di n-eptano. Viene poi introdotto propilene fino alla pressione di 2 atm. Dopo 17 ore si interrompe la polimerizzazione; si trova un polimero contenente 2,5% di prodotto estraibile con etere etilico all'ebollizione, 3,5 per cento di prodotto estraibile con n-eptano all'ebollizione e 94% di polipropilene isotattico (insolubile in n-eptano bollente).

ESEMPIO 2

15 Secondo le modalità dell'esempio precedente si fanno reagire in 20 cm³ di n-eptano 1 cm³ di alluminio monoetildicloruro e 0,39 cm³ di piridina (rapporto molare piridina/AlCl₂-C₂H₅ = 0,5). Il prodotto ottenuto viene introdotto per sifonamento sotto vuoto in una autoclave da mezzo litro termostata a 70°C. Quindi si introduce nell'autoclave 1 g di TiCl₃ violetto (modificazione α — ottenuta mediante riduzione ad alta temperatura con idrogeno del TiCl₄) sospeso in 50 cm³ di n-eptano. Si introduce quindi propilene fino ad una pressione di 4 atm. Dopo 6 ore si interrompe la polimerizzazione; si ottiene un polimero contenente 4% di prodotto estraibile con etere etilico all'ebollizione, 4% di prodotto estraibile con n-eptano all'ebollizione e 92% di polipropilene isotattico (non estraibile in n-eptano bollente).

30 Operando con un rapporto molare piridina/AlCl₂C₂H₅ uguale a 1 non si ottiene polimero.

ESEMPIO 3

40 Secondo le modalità degli esempi precedenti si fanno reagire in 20 cm³ di normal eptano anidro, 0,98 cm³ di alluminio monoetildicloruro e 0,30 cm³ di dimetilformammide (rapporto molare dimetilformammide/AlCl₂C₂H₅ = 0,5). A parte vengono sospesi 1,7 g di TiCl₃ violetto (modificazione γ — ottenuta mediante riduzione con alluminio alchile del TiCl₄ a 200°) in 100 cm³ di eptano anidro. I due componenti il catalizzatore vengono introdotti in una autoclave da mezzo litro termostata a 75°C, per sifonamento sotto vuoto. Quindi si introduce propilene fino a una pressione di 6 atm. Dopo 5 ore si interrompe la polimerizzazione; si ottiene un prodotto contenente 6,5% di polimero estraibile con etere etilico all'ebollizione, 3,5% di polimero estraibile con n-eptano all'ebollizione e 90% di polimero isotattico (insolubile in n-eptano bollente).

60 In una prova con dimetilformammide ef-

fettuata con rapporto dimetilformammide/Al(C₂H₅)Cl₂ = 0,25 si è ottenuto, operando nelle stesse condizioni, 1/15 del polimero ottenuto nell'esperienza descritta in precedenza, contenente 10% di oligomeri, 25% di polimero solido estraibile con etere etilico all'ebollizione, 25% di polimero estraibile con n-eptano all'ebollizione e 40% di polimero residuo all'estrazione con n-eptano bollente; operando con rapporto 0,7 si ottengono solo oligomeri e solo in tracce; operando con rapporto 1 non si ha polimerizzazione.

ESEMPIO 4

75 Secondo le modalità degli esempi precedenti si fanno reagire 2 cm³ di alluminio-monoetildibromuro con 0,73 cm³ di piridina in 50 cm³ di toluolo (rapporto molare piridina/AlBr₂C₂H₅ = 0,5). Il prodotto ottenuto viene introdotto per sifonamento sotto vuoto in autoclave da 500 cm³ termostata a 75°C. Nell'autoclave vengono poi introdotti 1 g di TiCl₃ violetto (modificazione γ) sospesi in 100 cm³ di toluolo. Viene poi introdotto propilene fino a una pressione di 5 atm. Dopo 15 ore si interrompe la polimerizzazione; si ottiene un polimero contenente 0,3% di prodotto estraibile con etere etilico all'ebollizione, 0,7% di prodotto estraibile con n-eptano all'ebollizione e 99% di polipropilene isotattico (insolubile in n-eptano bollente).

80 Prove condotte con i sistemi catalitici sopra indicati, ma con altre alfa-olefine invece del propilene, hanno fornito polimeri altamente isotattici. Per es. con butene si sono ottenuti polimeri quasi completamente insolubili in etere, contenenti frazioni insolubili in n-esano alla temperatura di ebollizione.

RIVENDICAZIONI

100 1. Composizione catalitica ottenuta a partire da a) un dialogenuro di alluminio monoalchile, b) tricloruro di titanio cristallino violetto e c) un composto donatore di elettroni contenente azoto, in cui il rapporto molecolare tra composto donatore di elettroni ed il dialogenuro di alluminio monoalchile è 0,5 ± 0,1.

110 2. Composizione catalitica secondo la rivendicazione 1 in cui il composto donatore di elettroni può essere una amina alifatica terziaria, una ammina aromatica o una alchilammide.

115 3. Composizione catalitica secondo la rivendicazione 1 in cui il dialogenuro di alluminio monoalchile è dicloruro di alluminio monoetile.

120 4. Composizione catalitica secondo la rivend-

dicazione 1, in cui il dialogenuro di alluminio monoalchile è dibromuro di alluminio monoetile.

5 5. Composizione catalitica secondo le rivendicazioni da 1 a 4, in cui il composto donatore di elettroni è la trietilamina.

6. Composizione catalitica secondo le rivendicazioni da 1 a 4, in cui il composto donatore di elettroni è la piridina.

10 7. Composizione catalitica secondo le rivendicazioni da 1 a 4, in cui il composto donatore di elettroni è la dimetilformamide.

8. Procedimento per la polimerizzazione

delle alfa-olefine a polimeri aventi un elevato contenuto in macromolecole isotattiche, caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si impiega la composizione catalitica rivendicata nelle rivendicazioni precedenti. 15

9. Procedimento per la preparazione di polimeri di alfaolefine ad alto contenuto in polimeri isotattici come descritto con riferimento agli esempi. 20

10. Polimeri di alfa-olefine, in particolare propilene e butene, preparati con il procedimento secondo le rivendicazioni 8 e 9. 25